

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-060606

(43)Date of publication of application : 26.02.2002

(51)Int.Cl.

C08L 67/04  
 C08J 5/00  
 C08K 5/103  
 D01F 6/92  
 D04H 3/00

(21)Application number : 2000-248248

(71)Applicant : MITSUI CHEMICALS INC

(22)Date of filing : 18.08.2000

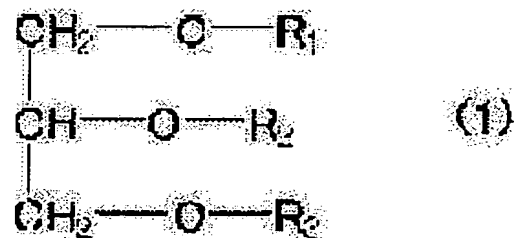
(72)Inventor : OBUCHI SEIJI  
 WATANABE TAKAYUKI  
 KITAHARA YASUHIRO  
 TAKEHARA AKINOBU  
 KUROKI TAKAYUKI

## (54) MOLDED PRODUCT COMPOSED OF LACTIC ACID-BASED RESIN

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lactic acid-based resin molded product retaining biodegradability, flexible, excellent in water resistance, excellent in fabrication quality when formed into a net, fishing net, a rope-shaped article, a woven fabric or the like, and excellent in durability (weather resistance) when used in the natural environment.

SOLUTION: The flexible molded product excellent in resistance to bleeding-out is obtained by stretching in one direction a lactic acid-based resin composition comprising 100 pts.wt. of a lactic acid-based resin and 5-30 pts.wt. of at least one compound selected from a compound (A) represented by general formula (1) (wherein at least one of R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> and R<sub>3</sub> is a 6-18C acryl group and the rest is hydrogen or an acetyl group) and a compound (B) which is reaction product of a condensate of 1-10 molecules of glycerol with a 6-18C carboxylic acid, and has a drawing scale factor of more than 5 and at most 15.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

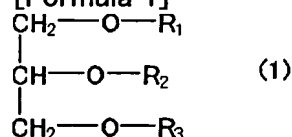
CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] It is general formula (1) [—ized 1] to the lactic-acid system resin 100 weight section.

[Formula 1]



(At least one of R1, R2, and the R3 is the acyl group of carbon numbers 6–18 among a formula.) the remainder -- a hydrogen atom or an acetyl group -- it is -- the lactic-acid system resin constituent containing at least one sort of compounds 5 chosen from the compound (B) which are the compound (A) expressed and a resultant of the condensate of a glycerol 1 – 10 molecule, and the carboxylic acid of carbon numbers 6–18 – 30 weight sections The moldings which extends to 1 shaft orientations and is obtained, whose draw magnification is 15 or less times exceeding 5 times as many \*\* as this and which was flexible and was excellent in bleed out-proof nature.

[Claim 2] The moldings according to claim 1 whose carbon numbers of an acyl group are 8–18 in a general formula (1).

[Claim 3] The moldings according to claim 1 whose remainder at least one of R1, R2, and the R3 is the acyl group of carbon numbers 8–18 in a general formula (1), and is an acetyl group.

[Claim 4] The moldings according to claim 3 whose compounds (A) are at least one sort of compounds chosen from a glycerol JIASETOMONOKAPURI rate, glycerol JIASETO mono-laurate, and glycerol JIASETO mono-olate.

[Claim 5] The moldings according to claim 1 whose compound (B) is ester to which 0.8–1.2 mols of carboxylic acids were made to react to one mol of glycerol condensates.

[Claim 6] The moldings according to claim 1 whose carbon numbers of the carboxylic acid which forms a compound (B) are 8–18.

[Claim 7] The moldings according to claim 1 whose glycerol molecularity of the glycerol condensate which forms a compound (B) is 2–10.

[Claim 8] The moldings according to claim 7 whose glycerol molecularity of the glycerol condensate which forms a compound (B) is 4–10.

[Claim 9]

## (書誌+要約+請求の範囲)

(19)【発行国】日本国特許庁(JP)  
 (12)【公報種別】公開特許公報(A)  
 (11)【公開番号】特開2002-60606(P2002-60606A)  
 (43)【公開日】平成14年2月26日(2002. 2. 26)  
 (54)【発明の名称】乳酸系樹脂からなる成形物  
 (51)【国際特許分類第7版】

C08L 67/04	ZBP
C08J 5/00	CFD
C08K 5/103	
D01F 6/92	301
D04H 3/00	ZBP

## 【F1】

C08L 67/04	ZBP
C08J 5/00	CFD
C08K 5/103	
D01F 6/92	301 C
D04H 3/00	ZBP F

【審査請求】未請求

【請求項の数】14

【出願形態】OL

【全頁数】11

(21)【出願番号】特願2000-248248(P2000-248248)

(22)【出願日】平成12年8月18日(2000. 8. 18)

(71)【出願人】

【識別番号】000005887

【氏名又は名称】三井化学株式会社

【住所又は居所】東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72)【発明者】

【氏名】大淵 省二

【住所又は居所】神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井化学株式会社内

(72)【発明者】

【氏名】渡辺 孝行

【住所又は居所】神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井化学株式会社内

(72)【発明者】

【氏名】北原 泰広

【住所又は居所】神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井化学株式会社内

(72)【発明者】

【氏名】竹原 明宣

【住所又は居所】神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井化学株式会社内

(72)【発明者】

【氏名】黒木 孝行

【住所又は居所】愛知県名古屋市南区丹後通2丁目1番地 三井化学株式会社内

(74)【代理人】

【識別番号】100076613

【弁理士】

【氏名又は名称】苗村 新一(外1名)

【テーマコード(参考)】

4F071  
 4J002  
 4L035

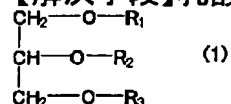
4L047

## 【Fターム(参考)】

4F071 AA43 AC10 AE04 AH19 BB07 BC07  
 4J002 CF181 EH046 EH056 FD026 GK01  
 4L035 BB31 BB91 DD14 EE20 FF01 FF05 JJ14 JJ15  
 4L047 AA26 AB03 BA09 BA23 BB08 CB10 CC15 CC16

## (57)【要約】

【解決手段】乳酸系樹脂100重量部に対し、一般式(1)



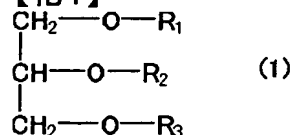
(式中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 及び $\text{R}_3$ の少なくとも1つは炭素数6～18のアシル基であり、残りが水素原子またはアセチル基である)で表される化合物(A)及びグリセリン1～10分子の縮合物と炭素数6～18のカルボン酸との反応生成物である化合物(B)から選ばれた少なくとも1種の化合物5～30重量部を含む乳酸系樹脂組成物を、一軸方向に延伸して得られる、延伸倍率が5倍を越えて15倍以下である、柔軟で、耐ブリードアウト性に優れた成形物。

【効果】本発明の乳酸系樹脂成形物は、生分解性を損なわず、柔軟で、耐水性に優れ、ネット、魚網、ロープ状、織布等に成形する際の二次加工性に優れ、且つ自然環境下で使用する際の耐久性(耐候性)に優れた物性を有する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】乳酸系樹脂100重量部に対し、一般式(1)〔化1〕

【化1】



(式中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 及び $\text{R}_3$ の少なくとも1つは炭素数6～18のアシル基であり、残りが水素原子またはアセチル基である)で表される化合物(A)及びグリセリン1～10分子の縮合物と炭素数6～18のカルボン酸との反応生成物である化合物(B)から選ばれた少なくとも1種の化合物5～30重量部を含む乳酸系樹脂組成物を、一軸方向に延伸して得られる、延伸倍率が5倍を越えて15倍以下である、柔軟で、耐ブリードアウト性に優れた成形物。

【請求項2】一般式(1)において、アシル基の炭素数が8～18である請求項1記載の成形物。

【請求項3】一般式(1)において、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 及び $\text{R}_3$ の少なくとも1つが炭素数8～18のアシル基であり、残りがアセチル基である請求項1記載の成形物。

【請求項4】化合物(A)が、グリセリンジアセトモノカプリレート、グリセリンジアセトモノラウレート、及びグリセリンジアセトモノオレートから選ばれた少なくとも1種の化合物である請求項3記載の成形物。

【請求項5】化合物(B)が、グリセリン縮合物1モルに対し、カルボン酸0.8～1.2モルを反応させたエステルである請求項1記載の成形物。

【請求項6】化合物(B)を形成するカルボン酸の炭素数が8～18である請求項1記載の成形物。

【請求項7】化合物(B)を形成するグリセリン縮合物のグリセリン分子数が2～10である請求項1記載の成形物。

【請求項8】化合物(B)を形成するグリセリン縮合物のグリセリン分子数が4～10である請求項7記載の成形物。

【請求項9】化合物(B)が、テトラグリセリンカプリレート、デカグリセリンラウレート、及びデカグリセリンオレートから選ばれた少なくとも1種の化合物である請求項8記載の成形物。

【請求項10】化合物(A)及び化合物(B)を共に含み、(A)対(B)の重量比が1:1～4:1である請求

項1記載の成形物。

【請求項11】成形物がモノフィラメントである請求項1～10記載の成形物。

【請求項12】成形物がテープヤーンである請求項1～10記載の成形物。

【請求項13】成形物がマルチフィラメントである請求項1～10記載の成形物。

【請求項14】成形物が不織布である請求項1～10記載の成形物。

## 詳細な説明

### 【発明の詳細な説明】

#### 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、生分解性を有し、柔軟性及び耐水性と耐ブリードアウト性に優れ、ネット、魚網、ロープ状等に成形する際の二次加工性に優れた、一軸方向に延伸して得られる乳酸系樹脂からなる成形物、例えば、モノフィラメント、マルチフィラメントヤーン、不織布等に関する。

#### 【0002】

【従来の技術】一般にポリオレフィン系、ポリスチレン系、ポリエステル系、ポリアミド系、ポリアクリレート系、ポリカーボネート系、ポリイミド系などに代表される高分子材料(主として、熱可塑性高分子材料)は、我々の生活になくてはならない材料である。しかしながら、これら通常の高分子材料は、その使用の使命を終え、廃棄されると、自然環境下でほとんど分解されないために、埋設処理した場合には、半永久的に地中に残留し、焼却処分した場合には、廃棄ガスによる大気汚染や焼却熱エネルギーによる焼却炉の低寿命化などの問題を有している。さらには、通常の高分子材料は、自然環境下でほとんど分解されないために、景観を損ねたり、環境を汚染したり、海洋生物の生活環境を破壊したり、多くの環境保全上の問題を有しており、新しい材料が切望されている。

【0003】このような背景から、分解性及び／又は生分解性(本出願の明細書においては、自然環境下で微生物等の作用により分解する機能や生体内で酵素等の作用により分解する機能を包含する)を有する熱可塑性樹脂として、ポリ乳酸、乳酸成分を主成分とするコポリ乳酸(例えば、乳酸と他の脂肪族ヒドロキシカルボン酸の共重合体)、ポリ乳酸と他の脂肪族ポリエステルとの混合物(例えば、ポリ乳酸とポリブチレンサクシネートとの混合物)等の乳酸系樹脂が注目を集めている。ポリ乳酸は、動物の体内で数カ月から1年以内に100%生分解し、また、土壌や海水中等の湿潤状態に放置された場合、数週間程度で強度が低下し始め、約1年から数年程度で原形を留めずに消滅し、さらに分解生成物は、人体に無害な乳酸及び／又は二酸化炭素と水になるという特性を有している点で特徴的である。

【0004】また、ポリ乳酸の原料である乳酸は、発酵法や化学合成法により製造され、最近では、特に、発酵法によるL-乳酸が大量に製造され、価格も安価となってきているので、優れた透明性と剛性を有するポリ乳酸の特徴を活かした各種の用途開発が進められている。

【0005】乳酸系樹脂を一軸方向に延伸して得られる成形物の一つのフィラメントに関しては、既にこれに係わる幾つかの技術が開示されている。例えば、ポリ-L-乳酸とポリ-D-乳酸とのブレンドからなるポリ乳酸繊維(特開昭63-264913号公報)、ポリ乳酸を構成材料とする糸(特開平3-183428号公報)、少なくとも2工程以上の延伸工程を用いたポリ乳酸系樹脂フィラメントの製造方法(特開平10-60733号公報)等が知られている。

【0006】これらの技術は、確かにフィラメントを製造し得る技術であるが、以下の点で実質上使用できない。例えば、ポリ乳酸系樹脂フィラメントは、弾性率及び剛性が高く、柔軟性に乏しい。そのため、ポリエチレン、ポリプロピレン、軟質ポリ塩化ビニル等が汎用されるような柔軟性が要求される用途には適していなかった。

【0007】一般に、樹脂を軟質化する方法として、可塑剤を添加する方法、コポリマー化する方法、軟質ポリマーをブレンドする方法等の方法が知られている。これらの中で、可塑剤を添加する方法として、種々の可塑剤を用いた軟質化の検討がなされている。例えば、特開平4-335060号公報には、ポリ乳酸に可塑剤を添加した組成物が開示されている。具体的な可塑剤として、アジピン酸ジイソブチル、セバシン酸ジオクチル等が挙げられている。しかし、これらは、可塑化効果が少なく、十分な柔軟性が得られない。さらに、これらの可塑剤を用いると、成形直後または経時的に可塑剤のブリードが生じ、柔軟性及び透明性等が変化する。また、また、公知のグリセリントリアセテートは水溶解度が高く、水中では成形物からグリセリントリアセテートが溶出し、柔軟性を失う。

【0008】また、軟質ポリマーをブレンドする方法は、生分解性を考慮すると、柔軟性を有する生分解性樹脂をブレンド樹脂として採用する方法に限定される。柔軟性を有する生分解性樹脂として、例えば、特開平8-245866号公報、及び特開平9-111107号公報には、ポリブチレンサクシネート、ポリエチレンサクシネート、ポリカプロラクトン等が開示されている。しかしながら、乳酸系樹脂に十分な柔軟性(引張弾性率1.0GPa以下)を付与するためには、上記生分解性樹脂を多量(例えば、ポリブチレンサクシネートの場合は、60重量%以上)に添加する必要がある。その結果、乳酸系樹脂の特徴である耐熱性、透明性等が損なわれることとなる。

#### 【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、上記問題に鑑み、優れた柔軟性、耐熱性、耐水性、透明性を有し、可塑剤がブリードしない乳酸系樹脂を一軸方向に延伸して得られる成形物、例

例えば、モノフィラメント、繊維(マルチフィラメント)、ヤーン、不織布等の成形物を提供することにある。

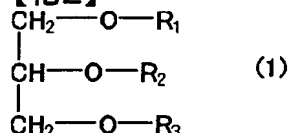
【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決するために鋭意検討した結果、脂肪族ポリエステルに特定の可塑剤を選択して添加することにより、可塑剤のブリードが抑制され、優れた透明性、耐熱性、耐水性及び柔軟性を有するモノフィラメント等の成形物の原料として適する乳酸系樹脂組成物が得られることを見出した。また、該乳酸系樹脂組成物を押出機で押出し、一軸方向に延伸することにより、可塑剤のブリードによるフィルムの透明性及び耐熱性を低下させることなく、柔軟性と耐水性を有する乳酸系樹脂成形物が得られることを見出した。

【0011】すなわち本発明は、乳酸系樹脂100重量部に対し、一般式(1)[化2]

【0012】

【化2】



(式中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 及び $\text{R}_3$ の少なくとも1つは炭素数6～18のアシル基であり、残りが水素原子またはアセチル基である)で表される化合物(A)及びグリセリン1～10分子の縮合物と炭素数6～18のカルボン酸との反応生成物である化合物(B)から選ばれた少なくとも1種の化合物5～30重量部を含む乳酸系樹脂組成物を、一軸方向に延伸して得られる、延伸倍率が5倍を越えて15倍以下である、柔軟で、耐ブリードアウト性に優れた成形物、である。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明の、柔軟で、耐水性に優れ、高温における可塑剤の耐ブリードアウト性に優れた乳酸系樹脂成形物は、乳酸系樹脂に、可塑剤として特定のグリセリンエステルを混合して得られる乳酸系樹脂組成物を、押出機で押出し、一軸方向に延伸して得られる。従って、本発明の乳酸系樹脂成形物は、一軸方向に延伸して得られるモノフィラメント及びマルチフィラメント(繊維)、ヤーン、不織布を包含する。

【0014】本発明において、乳酸系樹脂とは、樹脂を構成する全モノマー成分中の乳酸成分が、少なくとも50重量%以上であるホモポリマー及びコポリマーを示し、例えば、ポリ乳酸、乳酸と脂肪族ヒドロキシカルボン酸のコポリマー(例えば、乳酸とグリコール酸のコポリマー、乳酸とカプロン酸のコポリマー、ポリ乳酸とポリカプロン酸のブロックコポリマー等)、乳酸及び脂肪族多価アルコールと脂肪族多価カルボン酸のコポリマー(例えば、乳酸とブタンジオールとコハク酸及びアジピン酸のコポリマー、乳酸とエチレングリコール、及びブタンジオールとコハク酸のコポリマー、ポリ乳酸とポリブチレンサクシネートのブロックコポリマー等)、及びそれらの混合物を包含する。更に、ポリ乳酸と脂肪族ポリエステル(例えば、ポリカプロン酸、ポリブチレンサクシネート、ポリエチレンサクシネート、 $\beta$ -ヒドロキシ酪酸と $\beta$ -ヒドロキシ吉草酸とのコポリマーなど)との混合物を包含する。又、混合物の場合、相溶化剤を含有してもよい。乳酸系樹脂がコポリマーの場合、コポリマーの配列の様式は、ランダム共重合体、交替共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体等のいずれの様式でもよい。さらに、これらは少なくとも一部が、キシリレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート等のような多価イソシアネートやセルロース、アセチルセルロースやエチルセルロース等のような多糖類等の架橋剤で架橋されたものでもよく、少なくとも一部が、線状、環状、分岐状、星形、三次元網目構造、等のいずれの構造をとってもよく、何ら制限はない。

【0015】本発明の乳酸系樹脂において、ポリ乳酸、特にポリ-L-乳酸、ポリ乳酸とポリ-6-ヒドロキシカプロン酸のブロックコポリマー、特にポリ-L-乳酸とポリ-6-ヒドロキシカプロン酸のブロックコポリマー、ポリ乳酸とポリブチレンサクシネートのブロックコポリマー、特にポリ-L-乳酸とポリブチレンサクシネートのブロックコポリマー、ポリ乳酸と $\beta$ -ヒドロキシ酪酸と $\beta$ -ヒドロキシ吉草酸とのブロックコポリマー、特にポリ-L-乳酸と $\beta$ -ヒドロキシ酪酸と $\beta$ -ヒドロキシ吉草酸とのブロックコポリマーが好ましい。これらの中で、ポリ乳酸が最も好ましい。

【0016】本発明において乳酸系樹脂を構成する脂肪族ヒドロキシカルボン酸の具体例としては、例えば、グリコール酸、乳酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、3-ヒドロキシ吉草酸、4-ヒドロキシ吉草酸、5-ヒドロキシ吉草酸、6-ヒドロキシカプロン酸等が挙げられる。これらは一種類又は二種類以上の混合物であってもよい。また脂肪族ヒドロキシカルボン酸が不斉炭素を有する場合、L体、D体、及びその混合物、すなわち、ラセミ体であってもよい。

【0017】本発明において乳酸系樹脂を構成する脂肪族多価カルボン酸の具体例としては、例え



ば、シュウ酸、コハク酸、マロン酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸等の脂肪族ジカルボン酸等及びその無水物等が挙げられる。これらは一種類又は二種類以上の混合物であってもよい。

【0018】本発明において乳酸系樹脂を構成する脂肪族多価アルコールの具体例としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジブロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 9-ノナンジオール、ネオペンチルグリコール、テトラメチレングリコール、1, 4-シクロヘキサジメタノール等が挙げられる。これらは一種類又は二種類以上の混合物であってもよい。

【0019】本発明において乳酸系樹脂を構成する多糖類の具体例としては、例えば、セルロース、硝酸セルロース、酢酸セルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、セルロイド、ビスコースレーヨン、再生セルロース、セロハン、キュプラ、銅アンモニアレーヨン、キュプロファン、ベンベルグ（登録商標）、ヘミセルロース、デンプン、アミロペクチン、デキストリン、デキストラン、グリコーゲン、ペクチン、キチン、キトサン、アラビアガム、グアーガム、ローカストビーンガム、アカシアガム、等、及びこれらの誘導体が挙げられるが、特にアセチルセルロース、エチルセルロースが好適に用いられる。これらは、一種類又は二種類以上の混合物であってもよい。

【0020】本発明において使用する乳酸系樹脂の分子量は、実質的に十分な機械物性を示すものであれば、その分子量は特に制限されないが、一般的には、重量平均分子量として、1～300万が好ましく、3～200万がより好ましく、5～100万がより好ましく、7～50万がさらに好ましく、9～30万が最も好ましい。一般的には、重量平均分子量が1万より小さい場合、機械物性が充分でなかったり、逆に分子量が300万より大きい場合、成形加工上取扱いが困難となったり、また製造コスト上不経済となったりする場合がある。

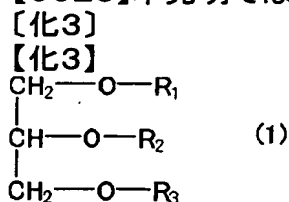
【0021】本発明において使用する乳酸系樹脂の重量平均分子量及び分子量分布は、その製造方法において、溶媒の種類、触媒の種類及び量、反応温度、反応時間、共沸により留出した溶媒の処理方法、反応系中の溶媒乾燥の程度等、反応条件を適宜選択することにより所望のものに制御することができる。

【0022】本発明の乳酸系樹脂の製造方法は、特に制限されない。例えば、ポリ乳酸及び構造単位に乳酸を有する乳酸系樹脂の製造方法の例としては、特開平6-65360号公報に開示されている方法を参考した、後述の製造例2に示すような方法が挙げられる。すなわち、乳酸及び／又は乳酸以外の脂肪族ヒドロキシカルボン酸を、あるいは脂肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸を、有機溶媒及び触媒の存在下、そのまま脱水縮合する直接脱水縮合法である。

【0023】構造単位に乳酸を有する乳酸系樹脂の製造方法の他の例としては、例えば、特開平7-173266号公報に開示されている方法を参考にした、後述の製造例4に示すような方法が挙げられる。すなわち、少なくとも2種類の乳酸系樹脂のホモポリマーを重合触媒の存在下、共重合並びにエステル交換反応させる方法である。

【0024】ポリ乳酸の製造方法の他の例としては、例えば、米国特許第2, 703, 316号に開示されている方法を参考にした、後述の製造例1に示すような方法が挙げられる。すなわち、乳酸及び／又は乳酸以外のヒドロキシカルボン酸を、一旦、脱水し環状二量体とした後に、開環重合する間接重合法である。

【0025】本発明では、乳酸系樹脂成形物に柔軟性を付与する目的で、可塑剤として、一般式(1)



(式中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 及び $\text{R}_3$ の少なくとも1つは炭素数6～18のアシル基であり、残りが水素原子またはアセチル基である)で表される化合物(A)、及びグリセリン1～10分子の縮合物と炭素数6～18のカルボン酸との反応生成物である化合物(B)から選ばれた少なくとも1種の化合物が用いられる。これらの可塑剤の添加量は、得られるフィルムの結晶化度、柔軟性、耐熱性等に影響を及ぼす。添加量が多すぎると結晶化度及び耐熱性が低下する。少なすぎると十分な柔軟性が得られない。かかる観点から、可塑剤の添加量は、脂肪族ポリエステル100重量部に対し5～30重量部であることが好ましい。さらに好ましくは5～20重量部である。

【0026】本発明で用いる化合物(A)は、前記一般式(1)で表されるグリセリンエステルである。通

常、該化合物のアセチル基はグリセリン1モルに対して平均2モル以下である。炭素数6～18のアシル基(以下、C6～18アシル基という)は、グリセリン1モルに対して平均0.9モル以上である。アセチル基とC6～18アシル基の総量がグリセリン1モルに対して平均2.7～3.0モルの範囲のものである。好ましくは、アセチル基とC6～18アシル基の総量が、グリセリン1モルに対して平均2.9～3.0モルの範囲のものである。また、樹脂の可塑化効果及び非ブリード性等の観点から、このグリセリンエステルにおいて、C6～18アシル基のうち、アシル基の炭素数が8～18のものが好ましい。

【0027】一般式(1)において、 $R_1$ 、 $R_2$ 、及び $R_3$ の少なくとも1つが炭素数8～18のアシル基であり、残りがアセチル基であるエステルがさらに好ましい。特に好ましい化合物(A)として、グリセリンジアセトモノカプリレート、グリセリンジアセトモノラウレート、及びグリセリンジアセトモノオレートが挙げられる。化合物(A)は単独で使用しても、混合して使用してもよい。化合物(A)の代表的な市販品として、リケマールPL-004、PL-012、PL-014〔理研ビタミン(株)製、商品名〕等が挙げられる。

【0028】また、本発明において、可塑剤として用いる化合物(B)は、通常、グリセリン1～10分子の縮合物1モルに対し、炭素数6～18のカルボン酸0.8～1.2モルを反応させて得られる化合物である。代表的な市販品として、リケマールL-71-D、S-71-D、DL-100、A-3750〔理研ビタミン(株)製、商品名〕等が挙げられる。樹脂の可塑化効果及び非ブリード性の観点から、グリセリン2～10分子の縮合物及び炭素数8～18であるカルボン酸とのエステル化合物が好ましい。更に好ましくはグリセリン4～10分子の縮合物とのエステルである。特に好ましい具体的化合物として、テトラグリセリンカプリレート、デカグリセリンラウレート、及びデカグリセリンオレートが挙げられる。化合物(B)は単独で使用しても、混合して使用してもよい。好ましい化合物(B)の代表的な市販品として、ポエムJ-4081、J-6021、J-0021、J-0381〔理研ビタミン(株)製、商品名〕等が挙げられる。可塑剤のブリード抑制を考慮すると、化合物(A)及び化合物(B)を併用することが好ましい。その場合、(A)対(B)の混合重量比は1:1～4:1の範囲が好ましい。さらに好ましい(A)対(B)の混合重量比は2:1～3:1の範囲である。

【0029】本発明に係る乳酸系樹脂組成物は、乳酸系樹脂に前記可塑剤と、必要ならば、目的とする成形物に応じて添加剤等を添加、混合することにより得られる。その方法としては、乳酸系樹脂と可塑剤、場合によっては他の添加剤を高速攪拌機または低速攪拌機などを用いて均一に混合した後、十分な混練能力を有する一軸あるいは多軸の押出機を用いて熔融混練する方法等を採用することができる。本発明に係る樹脂組成物の形状は、ペレット、棒状、粉末等が好ましい。

【0030】本発明の乳酸系樹脂成形物の製法の例として、モノフィラメントの製造方法について詳述する。乳酸系樹脂モノフィラメントの製造方法としては、例えば、乳酸系樹脂組成物を、成形機のダイス孔より熔融ストランドを押出し冷却水槽に導きストランドを得る押出し工程、ストランドを延伸する延伸工程、延伸した糸を巻取る巻取り工程、からなる方法を挙げることができる。

【0031】＜押出し工程＞押出温度は、乳酸系樹脂組成物の融点( $T_m$ )～ $T_m+50^{\circ}\text{C}$ で行い、ダイスからでてきた熔融ストランドは冷却水槽中にて冷却する。その水温は、モノフィラメントの径にもよるが $20\sim 80^{\circ}\text{C}$ の範囲が好ましく、 $30\sim 70^{\circ}\text{C}$ の範囲がより好ましく、 $40\sim 60^{\circ}\text{C}$ の範囲が更に好ましい。水温が $30^{\circ}\text{C}$ よりも低い場合、ストランドが過度に硬くなるため、ストランドに走行の乱れが生じたり、その乱れが周囲に伝搬し、ストランドの形状に悪影響を与えりする。また、ストランドの形状の乱れは、次の延伸が均一にできなくなる原因となる場合がある。水温が $80^{\circ}\text{C}$ より高い場合には、ストランドの冷却不足を生じ、軟らかいまま次の延伸行程へ導入されるため、引き取りローラー(延伸ローラー)での巻き取り不良を引き起こす場合がある。

【0032】＜延伸工程＞本発明で示す延伸とは、モノフィラメント(糸)を、材料のガラス転移温度以上、融点以下の温度で機械的に引伸ばし、引張方向に平行に分子を配向させる操作をいう。この操作により引張強さは著しく向上し、強靱性を増す。延伸工程の後、延伸温度以上に再加熱すると元の寸法に収縮しようとする性質が表れるため、寸法や強度の安定性をはかるために、延伸温度よりやや高温で熱処理(熱固定、ヒートセット)を行うことがある。本発明では、押出し工程で得られたストランドを、特定の温度に加熱して延伸を行う。延伸は、入り口側の引き取りローラーと出口側の引き取りローラーとの速度比(延伸倍率)によって行い、このときの延伸倍率は、5倍を越えて15倍以下が好ましい。延伸時の加熱方法は、温水槽、オープン、熱ロール、熱板等いずれを用いてもよく何ら制限はないが、より均一に加熱延伸するには温水槽がより好ましい。

【0033】温水槽を用いた延伸としては、水温調節可能な長さおよび深さを有する水槽と、その前後に引き取りローラーを配置することにより実現可能である。オープンを用いた延伸としては、電気式ヒーター(赤外線ヒーター)を熱源として長手方向に配置して温度調節を行う長さ数mのオープンと、その前後に引き取りローラーを配置することにより実現可能である。また、熱ロールや熱板を用いた延

伸としては、水配管、油配管、電気ヒーターなどを内部に配置して加熱し温度調節された複数の引き取りローラーや熱板を設置し、ロールの回転速度を調節する、あるいは熱板の前後に引き取りローラーを配置することにより実現可能である。

【0034】本発明では、延伸時の温度条件としては、温水槽、オープン、熱ロール、熱板等いずれの装置及び方法を選択してもほぼ同じで、延伸前のフィラメントの表面温度が乳酸系樹脂組成物のガラス転移温度( $T_g$ )～融点( $T_m$ )であるのが好ましく、 $T_g \sim T_m - 30^\circ\text{C}$ がより好ましく、 $T_g \sim T_m - 60^\circ\text{C}$ が更に好ましい。表面温度が $T_g$ に満たない場合は、延伸切れが起こったり、3倍を越えての延伸が不可能となったりする場合がある。逆に $T_m$ を越える場合は、延伸による強度発現の効果が少なくなる【0035】本発明では、延伸倍率は通常5倍を越えて15倍以下の範囲であり、好ましくは5～13倍が良い。延伸倍率が5倍以下の場合には、延伸操作による強度発現が不充分となり、フィラメントとしての実用的な強度(2.0g/d以上)を持つ製品が得られない場合がある。逆に、15倍を越える延伸倍率では、延伸切れを起こしやすくなったり、ボイドを生じ白化したり、フィラメントが縦割れやすくなるなどのトラブルが発生する場合がある。

【0036】延伸を行う方法としては、1段で行う方法の他に、これらを適宜組み合わせ、2段、3段～多段の構成とし、各段で小倍率の延伸を行い、全体の延伸倍率を得る方法もとることができる。

【0037】多段の延伸を行う場合には、例えば、1段目で1.1～10倍、2段目で1.5～10倍というように、順次延伸倍率を変化させ、全体的な所定延伸倍率となるようにし、同時に加熱温度条件は、上記温度範囲において、1段目を一番低く、段数を増す毎に順次温度を高くする方法が好ましい。

【0038】本発明では、延伸したフィラメントを更に熱処理(熱固定)し、高温下での物性変化(例えば、収縮性)を抑制することができる。その方法は、乳酸系樹脂組成物のガラス転移温度( $T_g$ )～融点( $T_m$ )の間の温度で熱処理すること、好ましくは $80 \sim 140^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $90 \sim 130^\circ\text{C}$ に設定した加熱槽に導き、熱処理(熱固定)を行った後、冷却槽にて冷却する。熱処理には、延伸操作の場合と同様に、水槽、オープン、熱ロール、熱板等いずれの方法を用いてもよく何ら制限はない。又、冷却には、水冷、空冷いずれの方法でも良く、何ら制限はない。

【0039】＜巻取り工程＞最後に、延伸したフィラメントを巻取り機により筒状の紙、プラスチック、金属製の巻に巻取り、フィラメントの巻物を得ることができる。

【0040】本発明の成形物では、本発明に係る乳酸系樹脂組成物に炭素系フィラーを添加することにより、柔軟性や生分解性や環境適応性を維持したまま、可塑剤のブリードアウトがなく、成形物の二次加工性と耐久性を向上させることができる。炭素系フィラーの具体例としては、カーボンブラック、チャーコール、雲母、活性炭、炭素繊維、炭素繊維のウスカなどが挙げられ、特にカーボンブラックが好ましい。

【0041】カーボンブラックとしては、製法の相違によりファーネスブラック、チャンネルブラック、サーマル等、原料の相違によりガスブラック、オイルブラック、アセチレンブラック等と区別して称され、例えば、ゴム用ファーネス・ECF、ゴム用ファーネス・SCF、ゴム用ファーネス・CF、熱分解カーボン・EF、ソフトカーボン・アセチレン等が挙げられる。ファーネスブラックの具体例としては、例えば、ケッチェンブラックEC(商品名、オランダ・アクゾ社製)、バルカンXC72(商品名、米国・CABOT社製)、旭HS-500(商品名、旭カーボン社製)等が挙げられる。炭素繊維は、例えば、アクリル繊維焼成系、ピッチ系等があげれる。

【0042】炭素系フィラーの粒径は、成形物の形状や径によって適宜選択する必要があるが、一般的に、 $1\text{nm} \sim 100\mu\text{m}$ が良く、 $3\text{nm} \sim 75\mu\text{m}$ がより好ましく、 $5\text{nm} \sim 50\mu\text{m}$ が更に好ましく、 $10\text{nm} \sim 10\mu\text{m}$ が最も好ましい。このような炭素系フィラーとしては、例えば、コロンビアン・カーボン日本社製の商品名、Raven 500、Raven 1000、Raven 1190 ULTRA、Raven 2000、Raven 3500、Raven 5000 ULTRA、Raven 7000等のカーボンブラックが挙げられる。特に、Raven 1190 ULTRAが好ましい。

【0043】炭素系フィラーの添加量は、その種類にもよるが、成形物の機械強度、更に生分解性、可塑剤の耐ブリードアウト性などを極端に損なわず、目的とする耐久性(耐候性)や二次加工性を向上する量であれば何ら制限はない。一般的に乳酸系樹脂100重量部に対して0.005～10重量部を添加することができ、好ましくは0.01～5重量部、より好ましくは0.05～3重量部、更に好ましくは0.1～1重量部である。0.005重量部より少ないと添加した効果が発現なくなり、逆に10重量部より多いと成形物の機械物性が悪くなる場合がある。

【0044】また、本発明における乳酸系樹脂組成物においては、上記の炭素フィラーをを添加することに加えて、成形物の機械強度やネット、魚網、ロープ状へ成形する二次加工性、更に安全性や生分解性などを損なわない量であれば、各種エラストマー(SBR、NBR、SBS型3元ブロック共重合体熱可塑性エラストマー等)や添加剤(可塑剤、顔料、安定剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、酸化

防止剤、難燃剤、離型剤、滑剤、染料、抗菌剤)、耐衝撃性改良剤(耐衝撃性コア／シェル型粒子、インパクトモディファイアー等)を目的や用途に応じて適宜使用することができる。

【0045】本発明により得られた成形物は、柔軟で、耐水性に優れ、可塑剤のブリードアウトがなく、カーボンフィラーを添加することにより、耐久性(耐候性)に優れ、且つネット、魚網、ロープ状に二次加工する場合に、織機や編成機のロール、フック、おさ等との磨耗や摩擦による糸切れや糸の絡まりを発生することなく、良好な成形性を示し高い生産性を有する。

【0046】本発明では、成形物の表面に親油性の潤滑剤を付すことにより、さらに良好な二次加工性と高い生産性を付与することができる。本発明の成形物の表面に親油性の潤滑剤を付す方法としては、例えば、(1)炭素系フィラーを含む乳酸系樹脂組成物にさらに潤滑剤を添加した乳酸系樹脂組成物を溶融紡糸する方法、(2)炭素系フィラーを含む乳酸系樹脂組成物を溶融紡糸してストランドを得る押出し工程、ストランドを延伸する延伸工程、延伸した糸を巻取る巻取り工程、までの任意の工程で潤滑剤を塗布する方法、が挙げられる。

【0047】(1)の方法の場合は、前述の押出工程あるいは延伸工程において、潤滑剤が糸の表面にブリードアウトし、本発明の効果が発現される。従って、潤滑剤は乳酸系樹脂との相溶性が小さいものが好ましい。

【0048】親油性の潤滑剤としては、例えば、スピンドル油、冷凍機油、コンプレッサー油、ダイナモ油、タービン油、マシン油、エンジン油、シリンダー油、マリンエンジン油、ギヤー油、航空潤滑油、ジェットエンジン用潤滑油、作動油等を主成分とする石油系潤滑油が挙げられる。

【0049】特に石油系潤滑油の動粘度が、40℃で1～500mm<sup>2</sup>/Sが良く、好ましくは1～300mm<sup>2</sup>/Sが良く、より好ましくは1～100mm<sup>2</sup>/Sが良く、最も好ましくは1～50mm<sup>2</sup>/Sが良い。動粘度が500mm<sup>2</sup>/Sより大きくなると、取り扱いが困難になったり、フィラメントに塗布する際に塗布量の制御が困難となったり、不経済であったりする場合がある。

【0050】この様な石油系潤滑油としては、例えば、出光興産株式会社製の商品名、ダイアナフレシア G-6、ダイアナフレシア W-8、ダイアナフレシア K-8、ダイアナフレシア F-9、ダイアナフレシア NR-9、ダイアナフレシア S-10、ダイアナフレシア S-32、ダイアナフレシア P-32)、ダイアナフレシア P-90、ダイアナフレシア P-180、ダイアナフレシア P-430、ダイアナフレシア N-28、ダイアナフレシア N-90、ダイアナフレシア N-150、ダイアナフレシア N-430、ダイアナフレシア U-46、ダイアナフレシア U-68、ダイアナフレシア U-130、ダイアナフレシア U-260等が挙げられる。これらは一種又は二種以上の混合物であっても良い。

【0051】本発明の成形物の一つであるテープヤーンは、例えば、以下の方法により製造できる。本発明のテープヤーンは、本発明に係る乳酸樹脂組成物から得られたペレットを、除湿乾燥機を付したダイス幅1200m、リップギャップ0.8mmの90mmの押出し機で150～210℃の温度で製膜し、厚み100μmのフィルムを得、次いで、このフィルムを6mm幅にスリットし、熱版延伸にて温度65～80℃で6倍延伸した後、100～120℃の熱版にて熱固定して得られる。

【0052】本発明の成形物の一つである不織布は、例えば、以下の方法により製造できる。本発明の不織布は、本発明に係る乳酸樹脂組成物から得られたペレットを80℃/8時間乾燥し、このペレットを210℃で溶融し、孔径0.35mmの紡糸孔を有する紡糸口金を通して溶融紡糸し、紡糸口金面より1300mm下に設置したエアーサックを用いて、引き取り速度約3500m/minで引き取り、移動する補集面上に堆積させてウェブを形成し、次いで、得られたウェブを温度80～100℃に加熱された金属エンボスロールと同温度に加熱された平滑な金属ロールとの間に通し、熱融着させることにより得られる。

【0053】本発明の成形物の一つであるマルチフィラメント(繊維)は、例えば、以下の方法により製造できる。本発明に係る乳酸樹脂組成物を、二軸押出し機を用い、190℃にてペレット化し、得られたペレットを80℃/8時間乾燥し、このペレットを除湿乾燥機を付した乾式紡糸機を用い、孔径0.2mm、孔数20個を有するダイスにて温度230℃にて溶融紡糸し、半延伸糸を得、得られた糸を80～100℃の温度で延伸し、120～140℃の温度で熱固定することにより、繊維を得ることができる。

【0054】本発明の乳酸系樹脂成形物は、柔軟で、耐水性に優れ、高温での可塑剤のブリードアウトもなく、生分解性を損なわず、例えば、フィラメントからネット、魚網、ロープ状、繊維に成形する際の二次加工性に優れている。

【0055】本発明で示す二次加工品とは、例えば、従来より知られている編成機や織機で加工したネット状、ロープ状、網状、更にはそれらの組合せの形を有し、その大きさ、形状、意匠に関して何ら制限はない。編成機や織機で加工する際の網地の種類としては、本目網、蛙又網、二重蛙又網などの有結節網、ラッセル網、もじ網、織り網、メタリック・ファイバー網等の無結節網等が挙げられる。

が、何ら制限はない。

【0056】本発明で得られるモノフィラメント、マルチフィラメント(繊維)、テープヤーン、不織布の二次加工品としては、漁業用資材、農林業用資材、土木建築用資材、スポーツレジャー用資材、産業用資材等の用途に用いることができる。例えば、漁業用資材としては、海苔網、釣り糸、底引き網、刺し網、トロール網、定置網、巻き網、養殖網等の魚網や養殖、漁船用ロープ等、農林業用資材としては、防虫ネット、防風ネット、遮光ネット、雑草防止用ネット、防鳥用ネット、キューリネット、フラワーネット等、土木建築用資材としては、植生ネット、土嚢ネット、落石ネット、安全ネット等、スポーツレジャー用資材としては、ゴルフ、野球、テニス、卓球、バレーボール、バドミントン、サッカー、ハンドボール、バスケットボール、ホッケー、アイスホッケー、水球などのスポーツ用ネット、虫取り網等が挙げられる。

【0057】本発明に係るマルチフィラメント(繊維)、不織布は、製織して産業用織布や水切りネットとして用いることができる。また、弾性力のある滑らかな用途、例えば、おむつ、生理用品或いはその他産業資材等に好適に使用できる。

【0058】

【実施例】以下に製造例、実施例及び比較例等を示し、本発明を詳述する。実施例及び比較例において使用するポリ乳酸系樹脂の製造方法を以下に示す。なお、文中に部とあるのはいずれも重量基準である。

【0059】また、重合体の平均分子量(重量平均分子量Mw)はポリスチレンを標準としてゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより以下の条件で測定した。

装置:島津LC-IOAD検出器:島津RID-6Aカラム:日立化成GL-S350DT-5、GL-S370DT-5溶媒:クロロホルム濃度:1%注入量:20 $\mu$ l【0060】また、ガラス転移温度(Tg)及び融点(Tm)は、示差走査熱量分析装置(島津製作所製、DSC-50)にて乳酸系樹脂を、10 $^{\circ}$ C/minの条件で昇温したときのゴム状に変わる点をガラス転移点(Tg)、融解ピークの頂点を融点(Tm)とした。

【0061】製造例1 ポリL-乳酸の製造Dien-Starkトラップを設置した100リットルの反応器に、90%L-乳酸10kgを150 $^{\circ}$ C/50mmHgで3時間攪拌しながら水を留出させた後、錫末6.2gを加え、150 $^{\circ}$ C/30mmHgでさらに2時間攪拌してオリゴマー化した。このオリゴマーに錫末28.8gとジフェニルエーテル21.1kgを加え、150 $^{\circ}$ C/35mmHg共沸脱水反応を行い、留出した水と溶媒を水分離器で分離して溶媒のみを反応器に戻した。2時間後、反応器に戻す有機溶媒を46kgのモレキュラシーブ3Aを充填したカラムに通してから反応器に戻るようにして、150 $^{\circ}$ C/35mmHgで40時間反応を行い、重量平均分子量14.6万のポリ乳酸の溶液を得た。この溶液に脱水したジフェニルエーテル44kgを加え、希釈した後40 $^{\circ}$ Cまで冷却して、析出した結晶を濾過し、10kgのn-ヘキサンで3回洗浄して60 $^{\circ}$ C/50mmHgで乾燥した。この粉末を0.5N-HCl 12kgとエタノール12kgを加え、35 $^{\circ}$ Cで1時間攪拌した後濾過し、60 $^{\circ}$ C/50mmHgで乾燥して、白色粉末のポリ乳酸6.1kg(収率85%)を得た。このポリ乳酸(ポリマーB)の重量平均分子量Mwは、14.5万であった。このポリマーのTgは58 $^{\circ}$ C、Tmは168 $^{\circ}$ Cであった。

【0062】製造例1で得た乳酸系樹脂を用い、実施例及び比較例で製造したモノフィラメントの物性の評価条件は、以下のとおりである。

(1)機械強度JIS Z8703に従い、引張速度300mm/mim、スパン間距離200mmにて、引張強度と伸び率を測定した。

【0063】(2)二次加工性モノフィラメントを網地の種類をラッセル網とし、編成機でネット状に編成したときの加工性の評価を、以下項目につき評価した。

\* 糸の絡みの発生状況◎…糸の絡みは発生せず、良好に成形可能○…糸の絡みは発生せず、成形可能×…糸の絡みが発生し成形困難\* 糸切れの発生状況◎…糸切れせず、良好に成形可能○…糸切れせず、成形可能×…糸切れが発生し成形困難【0064】(3)耐久性(耐候性)テストフィラメントを、屋外暴露試験JIS K-7219に準じ、一年間屋外に放置した。テスト前後のフィラメントの重量平均分子量と機械強度を調べ、下記式に従い分子量保持率(%)と強度保持率(%)を求めた。

分子量保持率(%)=(テスト後の重量平均分子量/テスト前の重量平均分子量)×100強度保持率(%)=(テスト後の強度値/テスト前の強度値)×100【0065】(4)耐水性フィラメントを23 $^{\circ}$ C

の水中に5日間漬け込み、その後23 $^{\circ}$ Cで50%RHの条件下に一昼夜放置した。得られたフィラメントの固さを観察した。

○:変化なし△:少し固くなっている×:明らかに固くなっている【0066】(5)耐熱性(可塑剤のブリードアウトとフィラメントのブロッキング)

実施例及び比較例で得られたフィラメントの巻き物を湿度75%の恒温恒湿機内に1時間放置した。

その後、デシケーター内に移し、室温に30分間放置した。その後、糸を繰り出したときの状態(ブロッキングの有無)と、可塑剤のブリードアウトを観察した。フィルムブロッキング○…ブロッキングなし△…若干ブロッキングしている×…ブロッキングあり可塑剤のブリード○…ブリードなし×…ブリードあり【0067】(6)フィラメントの柔軟性試験実施例及び比較例で得られたフィラメントの官能試験である。

○…柔らかい△…やや柔らかい×…固い【0068】実施例1製造例1で得られたポリ乳酸100重量部に対し、グリセリンジアセトモノカプリレート(以下、モノカプリレートという)7重量部をヘンシェルミキサーで混合して、乳酸系樹脂組成物を得た。この組成物を、押出機のシリンダー設定温度160～210℃の条件にてペレット化した。このペレットを80℃/4Hr乾燥した後、ギヤポンプを付した押出し機のシリンダー設定温度を170～200℃、ダイス孔の口径1.5mmにて90本のストランドを押出し、ダイス直下に設けた45℃に設定した水槽中に導き冷却しストランドを得た。得られたストランドを、第一及び第二延伸用加熱槽として温度60～80℃、90～100℃に設定した2つの水槽に導き、それぞれの水槽前後に配置した延伸ローラーの速度比により、それぞれの延伸倍率を5.0倍と2.5倍とした。続いて、このフィラメントの表面付近の雰囲気温度を100℃となるよう設定したオープンに導いて熱処理(熱固定)を行った後に、水温30℃に調節した冷却水槽で冷却し、更に熱処理したフィラメントを潤滑剤としてダイナフレシア W-8(商品名、出光興産株式会社製)が入った槽中に通した後に、巻取り機で紙巻に巻取った。

【0069】この時の成形性は、延伸時や巻取る時に糸切れすることなく良好であった。又、得られたフィラメントは、太さ500d、引張強度4.7g/d、引張伸び率30%であった。得られたフィラメントは、柔軟で、可塑剤のブリードアウトもなく、網状の二次加工品への加工性も良好であった。次に、得られたフィラメントを用い、網地の種類をラッセル網として、編成機でネット状に編成した結果、柔軟で、可塑剤のブリードアウトもなく、糸の絡みや糸切れを発生することなく、良好に成形できた。得られたフィラメントを屋外暴露試験JIS K-7219に準じ、一年間屋外に放置したときの分子量保持率は73%、強度保持率は65%であった。フィラメントの耐水性、耐熱性、柔軟性二次加工性及び耐久性を表1(表1、2)に示す。

【0070】実施例2製造例1で得られたポリ乳酸100重量部に対し、モノカプリレート7重量部及び炭素系フィラーとしてRaven 1190 ULTRA(商品名、コロンビア・カーボン日本社製)(A)0.5重量部をヘンシェルミキサーにて十分に混合した後、二軸押出し機のシリンダー設定温度170～190℃にてペレット化した。このペレットを用いて実施例1と同様にしてフィラメントを得た。

【0071】この時の成形性は、延伸時や巻取る時に糸切れすることなく良好であった。又、得られたフィラメントは、太さ500d、引張強度4.5g/d、引張伸び率35%であった。得られたフィラメントを紙巻に巻取った状態で、40℃で3ヶ月間保存テストを行った結果、外観、強度ともに変化無かった。次に、得られたフィラメントを用い、網地の種類をラッセル網として、編成機でネット状に編成した結果、柔軟で、可塑剤のブリードアウトもなく、糸の絡みや糸切れを発生することなく、良好に成形できた。得られたフィラメントを屋外暴露試験JIS K-7219に準じ、一年間屋外に放置したときの分子量保持率は95%、強度保持率は96%であった。フィラメントの耐水性、耐熱性、二次加工性及び耐久性を表1(表1、2)に示す。

【0072】実施例3ポリ乳酸100重量部の代わりに、ポリ乳酸70重量部とポリブチレンサクシネート(ピオノーレ#1001、昭和高分子社製)30重量部を用いたほかは実施例2と同様にして、乳酸系樹脂組成物のペレットを得た。このペレットを用いて実施例1と同様にしてフィラメントを得た。この時の成形性は、延伸時や巻取る時に糸切れすることなく良好であった。又、得られたフィラメントは、太さ500d、引張強度4.5g/d、引張伸び率35%であった。得られたフィラメントを紙巻に巻取った状態で、40℃で3ヶ月間保存テストを行った結果、外観、強度ともに変化無かった。次に、得られたフィラメントを用い、網地の種類をラッセル網として、編成機でネット状に編成した結果、柔軟で、可塑剤のブリードアウトもなく、糸の絡みや糸切れを発生することなく、良好に成形できた。得られたフィラメントを屋外暴露試験JIS K-7219に準じ、一年間屋外に放置したときの分子量保持率は92%、強度保持率は93%であった。フィラメントの耐水性、耐熱性、二次加工性及び耐久性を表1(表1、2)に示す。

【0073】比較例1製造例1で得られたポリ乳酸100重量部に対し、グリセリントリアセテート(以下、トリアセチンという)7重量部をヘンシェルミキサーで混合して、乳酸系樹脂組成物を得た。この組成物を、押出機のシリンダー設定温度160～210℃の条件にてペレット化した。このペレットを用いて、実施例1と同様にして、フィラメントを得た。この時の成形性は、延伸時や巻取る時に糸切れすることなく良好であった。又、得られたフィラメントは、太さ500d、引張強度3.7g/d、引張伸び率30%であった。フィラメントの耐水性、耐熱性、柔軟性及び二次加工性を表1(表1、2)に示す。

【0074】比較例2製造例1で得られたポリ乳酸100重量部に対し、グリセリンジアセトモノプロピオ



ネート(以下、モノプロピオネートという)7重量部をヘンシェルミキサーで混合して、乳酸系樹脂組成物を得た。この組成物を、押出機のシリンダー設定温度160～210℃の条件にてペレット化した。このペレットを用いて、実施例1と同様にして、フィラメントを得た。この時の成形性は、延伸時や巻取る時に糸切れすることなく良好であった。又、得られたフィラメントは、太さ500d、引張強度3.4g/d、引張伸び率27%であった。フィラメントの耐水性、耐熱性柔軟性及び二次加工性を表1(表1、2)に示す。

【0075】比較例3製造例1で得られたポリ乳酸100重量部に対し、アセチルクエン酸トリブチル(以下、ATBCという)7重量部をヘンシェルミキサーで混合して、乳酸系樹脂組成物を得た。この組成物を、押出機のシリンダー設定温度160～210℃の条件にてペレット化した。このペレットを用いて、実施例1と同様にして、フィラメントを得た。この時の成形性は、延伸時や巻取る時に糸切れすることなく良好であった。又、得られたフィラメントは、太さ500d、引張強度3.2g/d、引張伸び率25%であった。フィラメントの耐水性、耐熱性、柔軟性及び二次加工性を表1(表1、2)に示す。

【0076】

【表1】

表1

実施例 又は 比較例	可塑剤	耐水性	耐熱性		柔軟性
			ブリード	ブロッ キング	
実施例1	モノカプリ レート	○	○	○	○
実施例2	モノカプリ レート	○	○	○	○
実施例3	モノカプリ レート	○	○	○	○
比較例1	トリアセチ ン	×	○	○	△
比較例2	モノプロピ オネート	△	△	△	△
比較例3	ATBC	○	×	×	×

【0077】

【表2】

表1(つづき)

実施例 又は 比較例	可塑剤	二次加工性		耐久性	
		糸絡み	糸切れ	分子量保 持率(%)	強度保持 率(%)
実施例1	モノカプリ レート	◎	◎	73	65
実施例2	モノカプリ レート	◎	◎	95	96
実施例3	モノカプリ レート	◎	◎	92	93
比較例1	トリアセチ ン	○	○	37	41
比較例2	モノプロピ オネート	○	○	44	38
比較例3	ATBC	○	×	53	50

【0078】

【発明の効果】本発明の乳酸系樹脂成形物は、柔軟で、耐水性に優れ、高温での可塑剤のブリードアウトもなく、生分解性を損なわず、例えば、フィラメントからネット、魚網、ロープ状、繊維に成形する際の二次加工性に優れている。